

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-257390

(43)Date of publication of application : 21.09.2001

(51)Int.Cl.

H01L 35/34

H01L 35/22

(21)Application number : 2000-068721

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 13.03.2000

(72)Inventor : YAMADA AKIFUMI

HIROTA KAZUO

OTAKI MICHITAKA

(54) THERMOELECTRIC MATERIAL AND PRODUCING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-efficiency thermoelectric material composed of an inexpensive and environmentally friendly complexed metal oxide.

SOLUTION: This hexagonal system compound metal oxide is composed of sodium cobalt acid, for example, and is produced by repeating a molding/ sintering process more than twice, while having a peak intensity ratio $I(002)/I(102)$ of 15 or in larger two orthogonal directions in X-ray structure diffraction and having a layered structure, with which crystallites are grown further in a two-dimensional direction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-257390

(P2001-257390A)

(43) 公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(51) Int.Cl.⁷H 0 1 L 35/34
35/22

識別記号

F I

H 0 1 L 35/34
35/22

データベース (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-68721 (P2000-68721)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 山田 昌文

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

(72) 発明者 広田 一雄

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

(72) 発明者 大瀧 倫卓

福岡県春日市大和町1-4-2 春日住宅
2-41

(54) 【発明の名称】 熱電材料およびその製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 安価で環境に優しい複合金属酸化物からなる高効率熱電材料を提供する。

【解決手段】 X線構造回折における直交する二方向のピーク強度比 $I(002)/I(102)$ が1.5以上である、クリスタリットがより二次元方向に成長した層状構造を持つ、たとえば、ナトリウムコバルト酸などからなり、成形・焼結工程を2回以上繰り返して製造された六方晶系複合金属酸化物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クリスタリットが二次元方向に成長した層状構造を持つ六方晶系複合金属酸化物からなる熱電材料であって、X線構造回折における直交する二方向のピーク強度比 $I(002)/I(102)$ が 15 以上であることを特徴とする熱電材料。

【請求項 2】 成形・焼結工程を 2 回以上繰り返すことを特徴とする請求項 1 記載の熱電材料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゼーベック効果を利用した熱発電に使用する熱電素子を作成するための熱電材料に関するものであり、さらに詳しくは、六方晶系を有する複合金属酸化物からなり、クリスタリットがより二次元方向に成長した層状構造を持つ熱電材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱電変換材料は、各種の廃熱を電気エネルギーに変換することができる材料として注目されている。周知の通り熱電材料で得られる最適の効率は該材料の 3 つの基本的特性によって決定される。すなわち該特性はゼーベック係数 α 、電気伝導率 σ および熱伝導率 κ であり、任意の熱電材料の性能指数 Z は、これらの特性により以下の式の通りに表される。

$$Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$$

一般に最適の熱電効率はその材料の性能指数によって決まり、性能指数が大きいほど熱電効率も大きくなる。従って熱電材料は大きな性能指数を有するべきであり、すなわち、ゼーベック係数および電気伝導率が大きく、熱伝導率が小さい熱電材料が優れた材料といえることができる。このような熱電材料として、金属系のものにはシリコン・ゲルマニウム系材料、鉛・テルル系材料、ビスマス・テルル系材料等がある。また、複合金属酸化物系の p 型熱電材料として酸化コバルトに対してリチウムまたはナトリウムを含有させた熱電材料等が、n 型熱電材料として酸化亜鉛に対してアルミナを添加した熱電材料等が報告されている。

【0003】 しかしながら先に示した金属系材料は埋蔵量が少ないため高価であるうえ、毒性を有するものもあることから環境保護の面で好ましくない。また、複合酸化物系材料においては、未だ十分な熱電特性が得られていない。すなわち、熱電特性を上げるために原料の粒径を小さくしたり、製造時に加圧焼結するなどして結晶粒の成長を制御する工夫がなされているが、未だ十分な成果は得られておらず、安価で環境に優しい材料を用いたうえで、効果的に熱電特性を向上させるためには、熱電材料のクリスタリット構造を制御することが課題と考えられる。Phys. Rev. B, 56 (20) R12685 (1997) には、単結晶の熱電材料が高い出力因子と性能指数を有することが報告されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題を解決し、安価で環境に優しい複合金属酸化物材料を用い、熱電特性を向上させた、熱電材料を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討した結果、クリスタリットがより二次元方向に成長した層状構造を有する六方晶系複合金属酸化物からなる熱電材料の製造に成功すると共に、該材料が高い熱電特性を有することを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、クリスタリットがより二次元方向に成長した層状構造を持つ六方晶系複合金属酸化物からなる熱電材料であって、X線構造回折における直交する二方向のピーク強度比 $I(002)/I(102)$ が 15 以上であることを特徴とする熱電材料を要旨とするものである。

【0006】

【発明実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明における熱電材料のクリスタリット構造は、熱電性能に影響を及ぼすものであり、より二次元方向に成長した層状構造をとり、単結晶様の構造に近づくことが熱電特性の向上に必要不可欠である。二次元方向への成長は走査電子顕微鏡写真等によっても確認できるが、それ以外にも X 線構造回折によって確認することができる。この場合、直交する二方向の基準ピーク強度比 $I(002)/I(102)$ が 15 以上であり、より高い熱電特性を得るためには該比が 20 以上であることが好ましい。

【0007】 本発明において熱電材料を構成する複合金属酸化物は、六方晶系の結晶構造を持つものであり、そのような化合物としてはナトリウムコバルト酸等が挙げられる。この場合、ナトリウムコバルト酸のカチオン部位であるナトリウムの一部は他の金属に置き換えられてもよく、そのような金属としてはリチウム、カルシウム、バリウム、銀、ランタン等がある。この際、ナトリウムに対する該金属のモル比は 0.1 以下であり、さらに好ましくは 0.08 以下である。

【0008】 本発明において熱電材料を構成する複合金属酸化物の金属源としては、一般の熱電材料製造に用いられる酸化物、炭酸塩、ハロゲン化物等を用いることができる。その純度としては好ましくは 99.9% 以上、さらに好ましくは 99.99% 以上が求められ、純度が高いほど生成物の純度も高くなるので好ましい。これらの熱電材料原料の平均粒径は 10 μm 以下が好ましく、1 μm 以下の微粒子がさらに好ましい。微粒子を用いることで原料間の反応が進行しやすくなるのみならず、結晶粒径が微細化され、熱電特性を向上させることができる。

【0009】 本発明の熱電材料の製造工程は、出発原料

の混合工程、成形工程、焼結工程からなるが、クリスタリットがより二次元方向に成長した層状構造、すなわち、単結晶様の構造を有するためには、その製造工程において少なくとも2回以上成形・焼結工程を繰り返すことが必要である。

【0010】本発明の熱電材料の製造において、出発原料を混合するには、湿式混合と乾式混合の何れの方法も用いることができ、湿式混合では溶媒にエタノールなどのアルコール類や揮発性の高い有機溶媒を用いることが好ましい。

【0011】混合時間は、粉体の混ざり具合に影響を与えるものであり、出発原料を均一に混ぜ合わせるためには、好ましくは15時間以上、さらに好ましくは24時間以上混合するのがよい。

【0012】混合後、か焼を行ってもよい。800℃～1300℃でか焼を行うと、均一に各組成の反応が進むので好適である。か焼の時間は2～10時間が好ましい。か焼雰囲気は大気中でよいが、酸素雰囲気が望ましい。か焼する際の粉体の形態には規制はないが、成形後か焼したほうが各組成の反応の進行がスムーズであり好適である。この際の成形方法に特に規制はなく、どのような方法を用いてもよい。成形後か焼したものはか焼後に破碎する。

【0013】成形後か焼した材料の粉碎には、乳鉢、ボールミル、衝撃微粉碎機、ジェット粉碎機、塔式摩擦機などの何れの方法も用いることができる。粉碎した粉の平均粒径は10μm以下が好ましく、さらに好ましくは1μm以下である。

【0014】か焼後、出発原料の一部を追加して混合を行ってもよい。その混合には、前述の混合の場合と同様に、どの方法を採用してもよい。

【0015】上記の混合工程において得られた混合原料粉を成形・焼結する。成形・焼結工程としては、加圧成形後焼結する方法と、加圧しながら焼結する方法の何れの方法も用いることができる。

【0016】予め加圧成形する場合、混合粉を一軸プレスするか、またはその後さらに等方静水圧成形する。一軸プレスする際の圧力は10MPa以上の圧力をかけることが好ましい。等方静水圧成形する際の圧力は40MPa以上の圧力をかけることが好ましい。

【0017】加圧成形後の焼結には通常の炉を用いることができる。焼結温度は800～1800℃であり、熱電材料構成金属種により適宜選択する。焼結時間は5～20時間であるが、10時間以上が好ましい。また、通常大気中での焼結でもよいが、酸素雰囲気下での焼結が望ましい。

【0018】加圧しながら焼結する方法としては、ホットプレス焼結法、熱間等方圧焼結法、放電プラズマ焼結法など何れの方法も用いることができる。

【0019】本発明においては、上記成形・焼結工程を

2回以上繰り返すことにより、高い熱電性能を有する熱電材料が得られる。2回目以降の成形・焼結工程の条件は前述の条件から適宜選択されるが、成形に先立ち、焼結体の粉碎を行う。この粉碎法は、前述の成形後か焼したものを粉碎する場合と同じ方法を採用することができる。

【0020】本発明の六方晶系複合金属酸化物からなる熱電材料は、成形・焼結工程を繰り返したことによってクリスタリットがより二次元方向に成長した層状構造となる。この構造は単結晶様の構造であり、高い熱電特性を示すことから、本製造法により得られた六方晶系複合金属酸化物からなる熱電材料は、熱を効率的に電気エネルギーに変換し得る。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、これに限定されるものではない。なお、熱電材料の評価方法は下記のとおりである。

1. ゼーベック係数および電気伝導率

サンプルを角棒状に切断し、表面研磨した後に、直流四端子法を用いて測定した。

2. 熱伝導率

熱定数測定装置（真空理工社製 TC-3000）を用いて、レーザーフラッシュ法により真空中、800℃で測定した。

3. X線構造解析

X線回折装置（理学電機社製 RAD-r B）を用いて下記で測定した。

測定条件：Cu-Kα、50kV200mA、
Ds=SS=1°、RS=0.3mm、RSM=0.8mm

【0022】実施例

量論量の四酸化三コバルト微粒子と量論量に対して10%過剰の炭酸ナトリウムを秤量し、ボールミルにより24時間乾式混合した。これを大気中800℃で12時間か焼した後、量論量の10%に当たる炭酸ナトリウムを加え、再度ボールミルで24時間乾式混合した。これを大気中800℃で12時間か焼した後、さらに量論量の10%に当たる炭酸ナトリウムを加え、ボールミルで24時間乾式混合した。混合後、混合粉を98MPaの圧力で一軸プレス成形したものを、大気中900℃で12時間かけて焼結した。焼結した生成物を乳鉢で粉碎し、その粉碎粉を98MPaの圧力で再び一軸プレスにより成形した後、さらに1162MPaの圧力で等方静水圧成形を行い、ペレットを成形した。これを大気中900℃で12時間かけて焼結し熱電材料を得た。得られた熱電材料の特性に関して800℃での測定結果を表1に、走査電子顕微鏡写真を図1に、X線構造回折を図3に示した。クリスタリットは二次元方向に成長した層状構造を持っており、X線構造回折において、強度比I(002)/I(102)が28であった。

【0023】比較例

10

20

30

40

50

量論量の四酸化三コバルト微粒子と量論量に対して 10%過剰の炭酸ナトリウムを秤量し、ボールミルにより 24 時間乾式混合した。これを大気中 800℃で 12 時間か焼した後、量論量の 10%に当たる炭酸ナトリウムを加え、再度ボールミルで 24 時間乾式混合した。これを大気中 800℃で 12 時間か焼した後、さらに量論量の 10%に当たる炭酸ナトリウムを加え、さらにボールミルで 24 時間乾式混合した。混合後、混合粉を 98 MPa の圧力で一軸プレスにより成形した後、さらに 1162 MPa の圧力で等方静水圧成形を行い、ペレットを成

* 形した。これを大気中 900℃で 12 時間かけて焼結し熱電材料を得た。得られた熱電材料の特性に関して 800℃での測定結果を表 1 に、走査電子顕微鏡写真を図 2 に、X 線構造回折を図 3 に示した。得られた熱電材料のクリスタリットは無構造でなめらかな表面を有していることを走査電子顕微鏡写真および X 線構造回折により確認した。X 線構造回折において、強度比 $I(002)/I(102)$ は 10 であった。

【0024】

【表 1】

	ピーク強度比 $I(002)/I(102)$	ゼーベック係数 α (V/K)	電気伝導率 σ (S/cm)	出力因子 $\alpha^2 \cdot \sigma$ (W/cmK ²)	熱伝導率 κ (W/cmK)	性能指数 Z (1/K)
実施例	28	1.9×10^{-4}	2.9×10^2	10.3×10^{-6}	1.0×10^{-2}	10.3×10^{-4}
比較例	10	1.4×10^{-4}	2.2×10^2	4.3×10^{-6}	2.3×10^{-2}	1.9×10^{-4}

【0025】本発明のクリスタリットがより二次元方向に成長した層状構造を有する六方晶系複合金属酸化物からなる熱電材料は、高い熱電性能を有することが明らかとなり、効果的に熱を電気エネルギーに変換し得る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例で得られた熱電材料の走査電子顕微鏡写真※

※ 真を示した図である。

【図 2】比較例で得られた熱電材料の走査電子顕微鏡写真を示した図である。

【図 3】実施例および比較例で得られた熱電材料の X 線構造回折を示した図である。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

